

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-015153

(43)Date of publication of application : 19.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/38

(21)Application number : 11-184430

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 29.06.1999

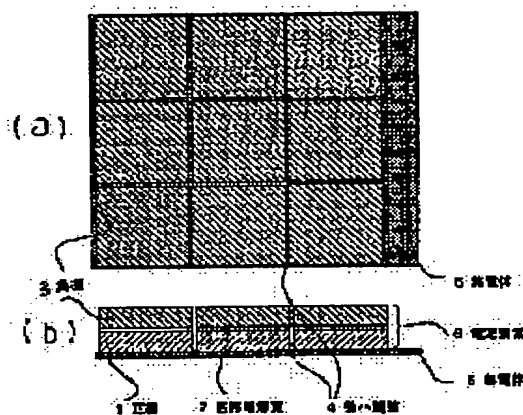
(72)Inventor : KITAHARA NOBUYUKI  
KAMIMURA TOSHIHIKO  
MISHIMA HIROMITSU  
UMAGOME SHINJI  
OSAKI MAKOTO  
HARA TORU  
HIGUCHI HISASHI

## (54) FULLY SOLID SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge/discharge cycle characteristics and to maintain high energy density by preventing the characteristics from being deteriorated due to expansion/contraction of electrodes or their brittle fracture by shock.

SOLUTION: This fully solid secondary battery has a plurality of battery elements 6 disposed on a current collector and each made by layering a positive electrode 1 made of an inorganic compound, a solid electrolyte 2, and a negative electrode 3. The plurality of battery elements 6 are disposed at spaces of 0.1 to 5000  $\mu$ m, or the plurality of battery elements 6 are disposed at spaces not more than 5% of the total disposition width of the battery elements 6. The area of each battery element 6 is 1  $\mu$ m<sup>2</sup> to 100 cm<sup>2</sup>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-15153

(P2001-15153A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/38

識別記号

F I

H 0 1 M 10/38

テーマコード(参考)

5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-184430

(22) 出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 北原 暢之

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 上村 俊彦

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三島 祥光

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京セラ株式会社中央研究所内

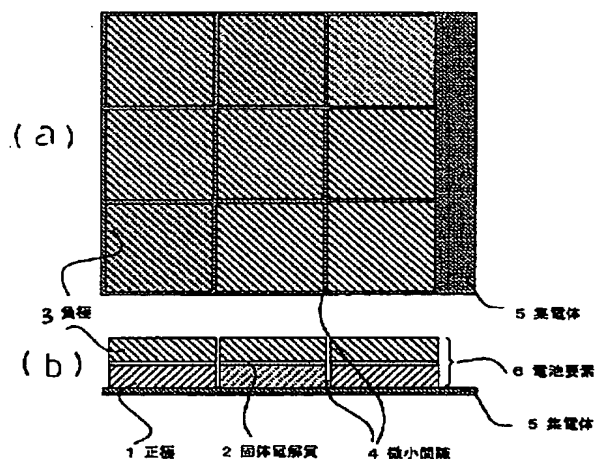
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極の膨張収縮や衝撃による脆性破壊による特性劣化を防止し、充放電サイクル特性を向上させるとともに、高エネルギー密度を維持する。

【解決手段】 無機化合物から成る正極、固体電解質、負極を積層して設けた電池要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池であって、上記複数の電池要素を、 $0.1 \sim 5000 \mu\text{m}$ の間隙をもって配設したり、複数の電池要素をこの電池要素の全配設幅の5%以下の間隙をもって配設する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して設けた電池要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池において、前記複数の電池要素を0.1～5000 $\mu\text{m}$ の間隙をもって配設したことを特徴とする全固体二次電池。

【請求項2】 無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して設けた電池要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池において、前記複数の電池要素をこの電池要素の全配設幅の5%以下の間隙をもって配設したことを特徴とする全固体二次電池。

【請求項3】 前記電池要素のそれぞれの面積が1 $\mu\text{m}^2$ ～100 $\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の全固体二次電池。

【請求項4】 無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して形成した電池要素を集電体上に複数設ける全固体二次電池の製造方法において、前記集電体上に電池要素を形成した後、この電池要素をダイシング、レーザーアブレーション、化学エッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング、電子線のいずれかもしくはこれらを組み合わせて複数に切断することを特徴とする全固体二次電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は全固体二次電池に関し、特に集電体上に複数の電池要素を設けた全固体二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、各種電池の電解質としては、一般に水系あるいは非水系の電解液が使用されていたが、近年、ビデオ撮影装置、ノートパソコン、あるいは携帯電話などの携帯用情報端末機器に代表される各種電子応用機器の薄型化かつ軽量小型化の要求に伴い、前述のような液状の電解質に代えて、高分子材料で構成されたゲル状の電解質を用いた固体電解質電池が注目されている。また、電解質として、無機固体電解質や高分子固体電解質を用いた固体電解質電池も各種提案されている。これら電池では固体であるがゆえに塗布や積層などの方法で薄型化が可能になり、携帯機器への積極的な搭載が図られている。さらに、電極活物質と電解質とを無機化合物で形成した全固体二次電池も、安全性が高く、温度使用範囲が広範に取れるといったメリットを生かせるものとして提唱されている。

【0003】しかしながら、これら全固体二次電池では、焼結体である電極あるいは同じく焼結体である固体電解質における割れの問題、すなわち脆性破壊の問題を根本的に内在している。つまり無機化合物を焼結させた全固体電池であるがゆえに、充放電の膨張収縮に伴う破壊や衝撃に伴う破壊が発生する。大面積な電極あるいは

固体電解質にひとたび割れが生じると、その発生個所を起点として破壊が進行し、やがては電極全体あるいは固体電解質全体ひいては全固体電池全体へと破壊が及び、全固体電池での割れが致命的な問題となる。

【0004】これまで、リチウムイオン二次電池では、その破壊や破損を防止するために、例えば外装の破壊を防止する構造や、電池内部で起こった暴走反応を制御する安全弁といった機構が提唱されている。また、電池が完全に破損した場合にもその安全を確保するための防御機構なども提唱されている。しかしながら、電池内部の構造破壊の防止機構に関しては問題とされてこなかった。また、充放電に伴う活物質の膨張収縮に関する問題は、非水電解液を用いた系での対策として、例えば特開平5-82131号、特開平5-159803号、あるいは特開平6-338321号などにみられるように、活物質そのものの改善や、膨張収縮の異なる活物質の混合比率の検討、または電池構造部材への適応素材の検討などが行われていた。そして、全固体二次電池の電池要素の間に絶縁体を含む隔壁を配置するなどして作製することが提案されているが（例えば特開平5-283055号、特開平6-215753号参照）、いずれも電池要素の破壊による全固体二次電池の性能劣化に対する解決策としては不十分であり、全固体二次電池の破壊モードに関する予防策は皆無であった。

【0005】一方、特開平7-122279号のように、電池内部に空間を設ける設計は、固体電池あるいは集合電池において、電池内部において製造上配線などを施すことで電池電圧あるいは容量の設計自由度を持たせるために、端子接続などを必要とする電池における作業性改善を目的とするものであったり、柔軟性をもたらすものであるため、エネルギー密度向上の点からはやはり不十分なものである。すなわち、機器へ搭載したり、生産性を上げるためにそのような形状を取らざるを得ないのであり、電池のエネルギー密度に直接寄与しない部分を多く含んでいるため、エネルギー密度として十分なものを得ることができなかった。

【0006】従って、この従来の電池は、破壊による劣化やエネルギー密度を下げない電池要素としては不十分である。

【0007】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、その第1の目的は、全固体二次電池の電極の膨張収縮や衝撃による脆性破壊によって生じる電池の特性劣化を防止して、充放電サイクル特性を向上させることにあり、第2の目的としては、この第1の目的を達成しつつ、電池のエネルギー密度において高エネルギー密度を維持することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の全固体二次電池は、無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して設けた電池

要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池において、前記複数の電池要素を 0.1 ~ 5000  $\mu\text{m}$  の間隙をもって配設した。

【0009】また、無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して設けた電池要素を集電体上に複数配設した全固体二次電池において、前記複数の電池要素をこの電池要素の全配設幅の 5% 以下の間隙をもって配設した。

【0010】上記固体二次電池では、前記電池要素のそれぞれの面積が 1  $\mu\text{m}^2$  ~ 100  $\text{cm}^2$  であることが望ましい。

【0011】さらに、本発明の全固体二次電池の製造方法では、無機化合物から成る正極、固体電解質、および負極を順次積層して形成した電池要素を集電体上に複数設ける全固体二次電池の製造方法において、前記集電体上に電池要素を形成した後、この電池要素をダイシング、レーザーアブレーション、化学エッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング、電子線のいずれかもしくはこれらを組み合わせて複数に切断する。

【0012】

【作用】全固体電池の集電体上に、微少な間隙をもって複数の電池要素を配置すると、全固体電池の持つ膨張収縮や衝撃で引き起こされる脆性破壊を各電池要素内に留めることが可能である。また、間隙は微少であることから、多数の電池要素で構成する場合でも、その面積当たりのエネルギー密度を低下させることはなく、つまり充放電反応への非寄与体積を最小限に抑えることができ、高エネルギー密度の電池を形成できる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図を用いて説明する。図 1 に全固体二次電池中の電池要素の構成を示す。これは一対の正極 1 と負極 3 によって固体電解質 2 を挟んだ構造となっている電池要素が微少隙間 4 をもって集電体 5 上に配設されている。

【0014】正極 1、負極 3 および固体電解質 2 はそれぞれ以下に示す材料から構成される。すなわち電極 1、3 の材料としての活物質は、遷移金属のカルコゲン化物やスピネル構造の遷移金属酸化物があげられる。カルコゲン化物としては  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$  などの酸化物や、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{FeS}$  などの硫化物などが上げられ、さらにスピネル構造としては  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に代表される各種遷移金属酸化物、その一部元素置換型酸化物、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  などの各種遷移金属酸化物、その一部元素置換型酸化物を用いることができる。しかしながら、電池のサイクル性能に直接的に関連する活物質の安定性の観点からは、活物質としては酸化物系の活物質材料が望ましい。

【0015】これらの材料を正極 1 の活物質あるいは負極 3 の活物質として用いる場合、その選択に関しては特に限定されるものではなく、2 種類の遷移金属酸化物あ

るいは硫化物の充放電電位を比較してより貴な電位を示すものを正極 1 に、より卑な電位を示すものを負極 3 にそれぞれ用いることで、任意の電池電圧をもつものを構成することが可能である。さらに、電子導性補助の目的から、必要に応じて  $\text{SnO}_2$  や  $\text{TiO}_2$  といった導電性の添加物を混合して電極材料とする。

【0016】また、本発明で用いる無機固体電解質 2 には例えば  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  や  $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$  などの結晶質固体電解質、 $30\text{LiI}-41\text{Li}_2\text{O}-29\text{P}_2\text{O}_5$  や  $40\text{Li}_2\text{O}_{30}\text{LiI}-35\text{B}_2\text{O}_3-25\text{LiNbO}_3$ 、 $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$  などの酸化物系非晶質固体電解質、 $45\text{LiI}-37\text{Li}_2\text{S}-18\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $1\text{Li}_3\text{PO}_4-63\text{Li}_2\text{S}-36\text{SiS}_2$  などの硫化物系非晶質固体電解質などを用いることができるが、活物質の安定性の見地から酸化物系材料を用いることが、サイクル充放電性能の維持の点でより好ましい。

【0017】次に、集電体 5 上への電池要素 6 の配設について説明する。各電池要素 6 は上述した材料で集電体 5 上に積層されている。積層構造の作製は各電極層、固体電解質層をシート成形あるいは集電体上へのスクリーン印刷で形成でき、形成された積層体をホットプレスによる加圧加熱で焼結させて緻密化することで形成する。前者のシート成形の場合、まず各電極 1、3 ならびに固体電解質 2 のペーストを必要とする厚みにスクリーン印刷やドクターブレード法で塗布した後、得られたシートを乾燥した後、固体電解質 2 を正負両電極 1、3 で挟んで乾燥して脱脂を行ない、ホットプレスによって電池要素 6 を作製する。さらに、この作製は正電極 1、負電極 3、固体電解質 2 をすべてをスクリーン印刷や不活性雰囲気下でのスパッタリングで作製することも可能である。

【0018】塗付した電極ペーストは乾燥、脱脂を行った後、同じく印刷で固体電解質 2 を形成する。乾燥、脱脂の後さらに電極の印刷と乾燥脱脂を行う。電池要素 6 は、まずホットプレスで焼結させる。その後、集電体 5 を接合形成する。集電体 5 としてはアルミニウム、金、ニッケル、あるいはチタンなどの箔を用いることができる。

【0019】集電体 5 上への電池要素 6 の集積は、上記方法で作製した電池要素 6 を集電体 5 上へ設置した後、不活性雰囲気下でやはりホットプレスで焼成することや、ペーストで接合することで作製できる。また、集電体 5 上に、先の各作成法で作製した大面積の電極において、個々の電池要素 6 が必要とする形状と間隙にダイシング、レーザーアブレーション、化学エッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング、電子線といった方法のいずれかで加工して形成することも可能なものである。いずれの手法でも加工の間隙幅は設計通り作製可能であるが、とりわけダイシングやレーザーアブレーション

5

ンで作製したものがその作製形状と特性においても最適なものである。

【0020】また、電池要素6の間は、0.1~5000 $\mu$ mの間隙を有する。0.1 $\mu$ mより小さい間隙では加工が困難であることから実際上不能である。また、5000 $\mu$ mを超えるものや電池要素6の幅に対して5%を超えて配置することは、空間体積の有効利用を考えた場合やはり現実的ではない。従って、加工後の電極間の短絡防止やエネルギー密度を下げないための幅としては0.5~1000 $\mu$ mの範囲でなければならない。

【0021】また、電池要素6の面積としては、加工の精度並びに結晶の膨張収縮より規制される絶対量から1 $\mu$ m<sup>2</sup>~100cm<sup>2</sup>の範囲が適するが、最適な間隙幅からエネルギーを有効に利用できる面積としては、4 $\mu$ m<sup>2</sup>~40cm<sup>2</sup>の範囲であることが望ましいものである。

【0022】このようにして集積配置した集合電池は、同一の集電体上で並列な回路を構成するものであり、見かけ上も実際も大面積の全固体二次電池と同様の動作が可能となるものである。したがって、個別の電池要素6の集合体としての充放電電流も、大面積単独での全固体二次電池の電池容量としてはそんな色のない充放電動作をするものである。

【0023】これら電池要素6を用いた全固体二次電池は、図2に示すように、正負集電体を加工して端子電極7、8を形成し、絶縁性の外装9によって被覆または梱包された形態をとっているものである。外装としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、あるいはポリエステルなどの高分子フィルムとAl箔との積層複合フィルムを用いて、熱圧着による封入や樹脂モールドによる被覆を行っている。

【0024】

【実施例】次に、本発明の固体二次電池を以下に詳述するようにして評価した。

【0025】(実施例1)

<試料1-1>各電池要素のように形成した。正極活物質としてLi[Lio.1Mn1.9]O<sub>4</sub>を用いた。出発原料としてMnO<sub>2</sub>に対してLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの化合物をLi:Mn所定のモル比1.1:1.9になるように混合し、450℃~750℃で大気中で焼成することで合成した。この活物質75重量%に対して無機固体電解質として30LiI-41Li<sub>2</sub>O-29P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉体を15重量%、導電助材としてITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub>=95:5)を10重量%を秤量して十分に混合した。この混合粉体に対して成形用バインダーとしてポリビニルブチラールを5重量%外添加し、ボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストの調製を行った。調製したペーストを100 $\mu$ mの厚みに成形して、溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂を350℃で行って650℃の大気中での焼成を経て電極を作製した。

6

【0026】一方、負極活物質としてLi[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>を用いた。出発原料としてTiO<sub>2</sub>に対してLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>などの化合物をLi:Ti所定のモル比4:5になるように混合し、650~950℃で大気中焼成することで合成した。この負極活物質を用いて正極と同様に、活物質85重量%に対して無機固体電解質30LiI-41Li<sub>2</sub>O-29P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉体を15重量%の割合で混合して負極混合粉体を作製した。この負極混合粉体に対して成形用バインダーとして正極と同様にバインダーを5重量%外添加し、ボールミルを用いてトルエンを溶剤にペーストの調製を行った。調製したペーストを80 $\mu$ mの厚みに成形し、溶剤を揮散させた後、バインダーの脱脂と焼成を正極と同様に実施して電極を作製した。

【0027】また、固体電解質10Li<sub>2</sub>O-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15SiO<sub>2</sub>-50ZnOを上記固体電解質に対して重量比80:20で混合し、電極と同様にバインダーを5重量部添加してトルエンを溶剤に用いてペーストを調製した。調製したペーストを正極焼成電極上に、スクリーン印刷で20 $\mu$ mの厚みで積層塗布した。塗布した後、溶剤を乾燥揮散させて大気中350℃でバインダーの脱脂を行った後、負極焼成体を重ねて3つの層を一体にした後にホットプレスで300~600kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で450~700℃で加圧焼成した。この方法で電池要素を30mm×30mmに成形加工した。図3に示すように作製した電池要素9個を電池要素間0.5mmの間隙で、100mm角の集電体A1上へ集積配置して同じく100mm角の集電体で挟み、不活性雰囲気下で400~600℃、200~600kgf/cm<sup>2</sup>の条件でホットプレスで集電体と接続した。端子は集電体アルミニウム箔を端子の形状に加工して取り出した。集電体の絶縁は、樹脂フィルムを挿入して行なった。外装としてアルミニウムラミネートを用い、露点-45℃の乾燥雰囲気下で熱圧着で電池要素を封入して全固体二次電池を10セル作製した。

【0028】電池の充放電特性評価は二次電池充放電装置で行なった。充電条件として50 $\mu$ Aの電流で全固体電池を3.5Vまで充電し、電圧が3.5Vに到達した後、充電を停止して5分間保持し、その後、1.0Vの電圧まで50 $\mu$ Aの放電電流で放電し、放電を停止して5分間保持し、再度、3.5Vまで充電するという繰り返しによる充放電サイクル試験を行った。放電容量のサイクル毎の推移により電池性能の評価を5セルについて行った。

【0029】さらに、同じ条件で作製した残りの5セルについては、25サイクル充放電を行なう毎に、全固体二次電池を50cmの高さから図3に示した電池6面の方向の組み合わせを1単位として、コンクリートの床面への落下試験を行なった。落下試験は各5単位ずつ行なった。

【0030】＜比較試料 1-1＞試料 1-1 で示した方法で 90mm×90mm に 1 つの電池要素を作製した。この電池要素を実施例 1 と同様にして端子と外装とを備えた全固体二次電池を同じく 10 セル作製した。5 セルは実施例と同様に充放電サイクル測定を行い、残り 5 セルは 25 サイクル毎に同様の落下試験を行なった。試料 1-1、比較試料 1-1 のサイクル特性試験結果を図 4 に示す。

【0031】試料 1-1、比較試料 1-1 共に初期 25 サイクルでは、ほぼ同じサイクル容量特性を示すことが確認された。しかし、充放電 150 サイクルを経過すると、比較例では容量劣化が急激に進行していくが、試料 1、2 とともにそのような劣化は起こらなかった。

【0032】これは、電池要素を小さくすることで、各電池要素毎の膨張収縮の絶対量を抑えることが可能になるため、電極内部での利用率の低下が抑制されるからである。サイクル経過後の電極の検査を行なったところ、比較試料 1 において集電体周囲と電極とのはがれが確認された。また、電極表面を研磨したところ、電極面内で中心部と周辺部に白濁や研磨時の粒子脱離が多数確認され、充放電に伴う電極活物質内部での欠陥の成長が裏づけられた。落下試験の結果を図 5 に示す。

【0033】試料 1-1 に示した全固体電池においては、落下による容量劣化がほとんど見られなかった。しかし比較試料 1-1 で作製した電池要素 1 つから構成された電池では、25 サイクル目の 5 単位の落下直後から極端な容量劣化を示すものが現れている。

【0034】しかも、比較試料 1-1 ではサイクル途中での容量劣化の傾きも大きく、落下で生じた欠陥を起点にして充放電サイクルによって電極全体が劣化していると推測される。

【0035】充放電サイクル後の電池を解体してみたところ、比較試料 1-1 の場合、落下をしないサイクル試験に比べ、落下を含んだサイクル試験の結果では多数の亀裂が確認できていた。また、試料 1-1 においては、電池要素の一部に多数の亀裂が確認できるものがあったが、それ以外の電池要素においては亀裂は認められなかった。このことから、微少の隙間を介することで、電池要素の微少なクラックといった欠陥が、各電池要素内に閉じ込められ、他の電池要素へと伝播しないために全固体電池全体のサイクル性能が維持できることが確認された。

【0036】一方、電池間隙を電池要素 30mm の 5% である 1.5mm を超える間隙で集積した場合の全固体二次電池の断面積は 90mm×90mm の大面積 1 枚に比較し、エネルギー密度は 6% 以上の低下をすることは明らかであり、本試験においては除外した。

【0037】（実施例 2）

＜試料 2-1＞実施例 1-1 と同様に 30mm×30mm の電池要素を作製し、0.5mm の間隙でやはり実施

例 1 と同様に集電体上へ 4 セル集積した全固体電池を 10 セル作製した。

【0038】＜比較試料 2-1＞試料 2-1 と同様に 35mm×35mm の電池要素を作製し、0.5mm の間隙で実施例 1 と同様に集電体上へ 3 セルを集積した全固体電池を 10 セル作製した。

【0039】上記試料 1 並びに比較試料 1 とともに実施例 1 と同様に充放電サイクル試験を行なった。結果を図 6 に示す。

10 【0040】400 サイクルまでの充放電試験で、試料 2-1 では、その容量変化範囲は初期容量比で 80% にとどまっているのに対し、比較試料 2-1 においてはその容量は初期容量から最大 60% 程度にまで低下している。これは、構成する電池要素の面積が 30% 近く小さくなっていることから、充放電に伴う膨張収縮による電池要素の破壊により、より劣化が加速したためである。

【0041】（実施例 3）

＜試料 3-1＞比較試料 1-1 と同様に 90mm×90mm の 1 個からなる電池要素を作製した。実施例 1 と同様に一方の電極側を加熱・加圧で集電体上へ固定した。この電極を大気気流中の加工チャンバー内に固定し、YAG レーザーによる電極の加工を行なった。加工にはパワー密度  $1 \sim 10^6 \text{ J/cm}^2$  の出力の YAG レーザーを用い、XY ステージ上での電池要素を動かす速度を調節して微細加工を行なった。加工幅はレーザーの焦点で調節し、電池要素を均等に 9 分割加工した。集電体アルミニウムの面ではレーザー光が反射することから、集電体のみ残して加工が可能であった。加工後、顕微鏡観察で加工幅が  $2 \sim 8 \mu\text{m}$  であることを確認した。

30 【0042】この加工後の電池要素へ更に集電体を実施例 1 と同様に加熱・加圧成形あるいは市販の導電性ペースト（ドータイト）を用いて集電体を取り付けて、やはり実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。充放電特性を確認したところ、実施例 1 の比較試料 1-1 同等の初期容量特性が確認でき、切断の影響がないことを確認した。

【0043】また、充放電サイクル容量試験、落下試験を行なったところ、試料 1-1 と同等のサイクル容量特性、落下性能が確認でき、エネルギー密度では大面積のものと同等であり、サイクル劣化性能は実施例 1 の試料と同等であることが確認できた。

【0044】このことから、レーザー加工で作製した電池要素によって作製した加工の幅が微少の間隙であっても、電池膨張収縮および衝撃による劣化の抑制においては全く同じに機能することが確認できた。

【0045】＜試料 3-2＞比較試料 1-1 と同様にして作製した 90mm×90mm 1 個からなる電池要素の加工を真空チャンバー内で電子ビームを用いて行なった。エネルギー密度範囲は  $10^3 \sim 10^9 \text{ W/cm}^2$  の条件で加工した。電子顕微鏡観察で加工幅は、0.1～0.

5  $\mu\text{m}$ であることを確認した。作製した電池要素は試料 3-1 と同様にして全固体電池としてセルに組み上げて、充放電サイクル容量試験、落下試験を行なった。その結果、膨張収縮および衝撃による劣化の抑制に関しては、試料 3-1 同様の効果を確認した。

【0046】＜試料 3-3＞比較試料 1-1 と同様にして作製した 90 mm $\times$ 90 mm の電池要素の加工を、試料 3-2 と同様にして電子ビーム加工で行なった。加工幅を電子ビームで加工できる範囲である 0.1  $\mu\text{m}$  として電池要素の各面積を 1  $\mu\text{m}^2$  で加工した。計算上の電池要素の有効な面積は加工前の 82.6% に相当する。

【0047】この電池要素を用いて試料 3-1 と同様にして全固体電池を作製し、充放電容量を測定した。結果、初期の充放電容量で 90 mm 角の約 80% であることが確認でき、加工寸法と容量の精度が良く一致し、寸法規定による設計が実用レベルにあることを確認できた。従って、これ以上に電池要素を微小化することは、間隙の加工精度の制限があることを考慮した場合、電池容量として十分なエネルギー密度を確保できなくなることは自明であり、現実的なものではない。

【0048】従って、加工の幅としては 0.1  $\mu\text{m}$  以上であれば、エネルギー密度として有効な面積を得られる範囲の幅を上限として、膨張収縮および衝撃による電池要素内部の劣化モードである割れの伝播が遮断できるため、電池のサイクル性能向上において、微少な間隙を介することが有効な手段であることが確認された。

【0049】尚、本発明においてはスピネル型構造を持つ  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}]\text{O}_4$ 、 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  を活物質として用い、固体電解質として  $10\text{Li}_2\text{O}-25\text{B}_2\text{O}_3-15\text{SiO}_2-50\text{ZnO}$  などを用いたが、発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば活物質材料および固体電解質は種々変更可能である。また、加工方法においても、加工精度ならびに量産工程を考慮した場合、特にレーザーアブレーションとダイシングによる加工が効果があるものであったためにレーザーアブレーションによる加工を実施例に用いたが、本発明

は加工の幅にのみ依存するものであり、その方法には基本的に依存していない。従って、作製方法などは実施例に限定されるものではなく、趣旨を逸脱しない範囲であれば種々変更可能である。

#### 【0050】

【発明の効果】上述したように、本発明の全固体二次電池によれば、複数の電池要素を 0.1~5000  $\mu\text{m}$  の間隙をもって配設したり、複数の電池要素をこの電池要素の全配設幅の 5% 以下の間隙をもって配設することから、エネルギー密度として有効な面積を得られる、且つ膨張収縮および衝撃による電池要素内部の割れの伝播を遮断でき、全固体二次電池の劣化要因である脆性破壊による電極割れを防止し、電池劣化を抑制することができる。

【0051】また、本発明の全固体二次電池の製造方法によれば、集電体上に電池要素を形成した後、この電池要素をダイシング、レーザーアブレーション、化学エッチング、プラズマエッチング、イオンエッチング、電子線のいずれかもしくはこれらを組み合わせて複数に切断することから、上述のような固体二次電池を容易に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】全固体二次電池の電池要素の構成の図である。

【図 2】全固体二次電池の構造の図である。

【図 3】全固体電池の落下試験方向（1 単位）を示す図である。

【図 4】実施例 1 の全固体二次電池充放電サイクル試験結果の図である。

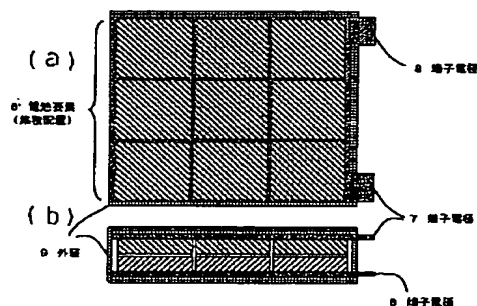
【図 5】実施例 1 の全固体二次電池落下サイクル試験結果の図である

【図 6】実施例 2 の全固体二次電池充放電サイクル試験結果の図である。

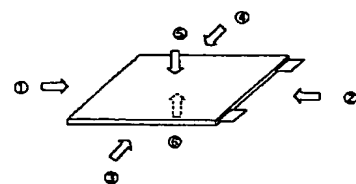
#### 【符号の説明】

1……正極、2……固体電解質、3……負極、4……微小間隙、5……集電体、6、6'……電池要素（集積配置）、7、8……端子電極、9……外装

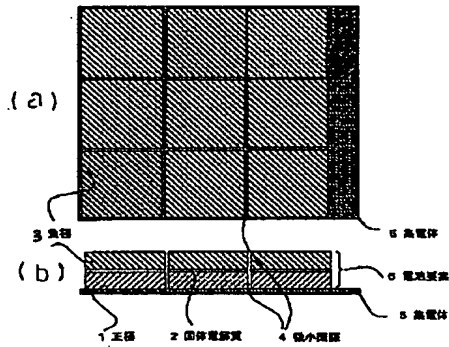
【図 2】



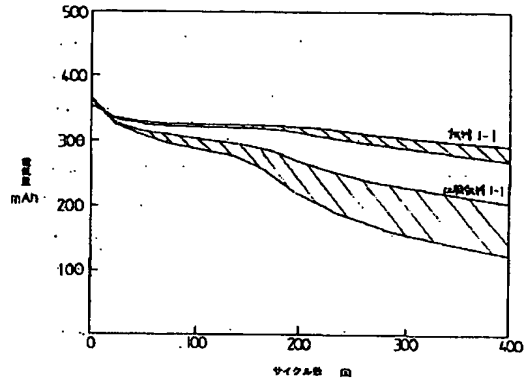
【図 3】



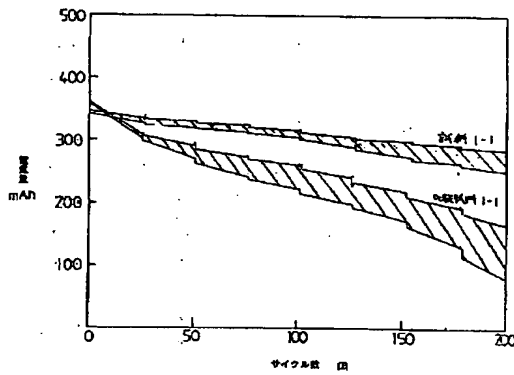
【図1】



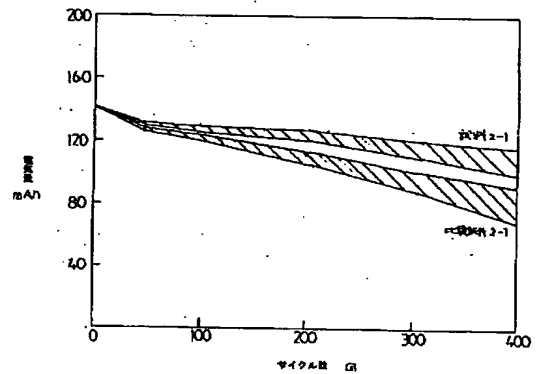
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72) 発明者 馬込 伸二  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大崎 誠  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 原 亨  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 樋口 永  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ11 AK02 AK03  
AK05 AK18 AL02 AL03 AL04  
AL18 AM12 BJ02 BJ06 BJ12  
CJ04 DJ07 HJ04 HJ07